

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-1853

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月9日

(51) Int. Cl. ⁶

B32B 9/00

C04B 35/64

35/645

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9349-4F

C04B 35/64

G

M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-139129

(22) 出願日 平成6年(1994) 6月21日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 村上 繁

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工

株式会社大町工場内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 不浸透性炭素質成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導電性を有し緻密にして不浸透性の良好な炭素質成形体の製造方法を提供する。

【構成】 炭素質シートを積層もしくは巻回し、この積層もしくは巻回したシート間に熱可塑性樹脂シートを介在させ、加熱、成形してなることを特徴とする不浸透炭素質成形体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質シートを積層もしくは巻回し、この積層もしくは巻回したシートの上に熱可塑性樹脂シートを介在させ、加熱、成形してなることを特徴とする不浸透炭素質成形体の製造方法。

【請求項2】 電気比抵抗が $0.06\Omega\cdot\text{cm}$ 以下で、曲げ強さが $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、通気率が $1\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の不浸透炭素質成形体の製造方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂シートを介在させた炭素質シートを $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で加熱、加圧成形することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の不浸透炭素質成形体の製造方法。

【請求項4】 セルロースの紙、不織布もしくは織布を、非酸化性雰囲気下 800°C 以上の温度域で焼成して得られる炭素質シートからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の不浸透炭素質成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性を有し、気密な炭素質成形体の製造方法に関する。特に固体高分子型燃料電池（第20回新電池構想部会討論会（H6. 2. 18）用資料に記載）レドックスフロー二次電池、 $\text{Zn}-\text{Br}$ 二次電池等に使用されるセパレータとして好適なものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池、レドックスフロー二次電池、 $\text{Zn}-\text{Br}$ 二次電池等は通常いくつかの単位電池を直列に接続して使用されるため、各電池間は電解液、ガス等の流体に対して不浸透性のセパレータで仕切られており、かつこのセパレータは電気に対しては導電性であることが必要である。

【0003】従来、この種の材料としては、

①紙等のセルロース質シートに熱硬化性樹脂を液状で含浸し、硬化、焼成して製品とする方法。

②炭素質繊維シートに熱硬化性樹脂を含浸し、硬化、焼成して製品とする方法。

③黒鉛等の炭素質粉末に熱硬化性樹脂又はピッチ等を混和、成形後焼成して製品とする方法等が挙げられる。

【0004】しかしながら、①の製法は均一な含浸が容易でなく、又焼成中熱硬化性樹脂が分解し空隙を生じやすく、不浸透性が得られにくい。これを避けるためには、長時間かけて昇温をするなどの工夫が必要で生産性が劣る。②の製法も含浸が容易でなく、工程が複雑であり、又高価な炭素質繊維を用いるためコスト的に問題がある。③の製法は、やはり熱硬化性樹脂の分解により空隙を生じやすく不浸透性が劣り、又炭素質繊維を含有していないため強度も劣るという問題があった。また出願人は、焼成しない炭素質成形体として、アスペクト比、粒

度等を特定した黒鉛粉末に、熱硬化性樹脂を加え、混練、成形し、硬化した炭素質成形体の製造方法を提案した。（特開昭59-213610）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記方法では緻密にして不浸透性の良好な炭素質成形体は得られるが、導電性が十分でなく又混練、成形が必要なため煩雑な工程を経なければならない。そこで本発明は上記の事情を鑑み、導電性を有し不浸透性に優れ、煩雑な工程を経ず、低コストの不浸透炭素質成形体の製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明による不浸透炭素質成形体の製造方法は、炭素質シートを積層もしくは巻回し、この積層もしくは巻回したシート間に熱可塑性樹脂シートを介在させ、加熱、成形することを構成の特徴とする。

【0007】以下本発明を詳細に説明する。本発明に使用する炭素質シートは、好ましくはセルロース質の紙、不織布、織布もしくはこれらを所定の厚さに積層もしくは巻回したものを、 N_2 ガス雰囲気下の非酸化性雰囲気下 800°C 以上、好ましくは 1000°C 以上の温度域で焼成して得られる。例えば紙としては、リントー紙、レーヨン繊維紙、織布としては綿布、レーヨン繊維織布等を用いるのが好ましい。又 800°C 以下で焼成すると得られた炭素質シートの電気比抵抗が劣り、炭素質成形体の十分な導電性が得られない。その他炭素質シートとしては、通常のPAN系、ピッチ系等の炭素繊維の織布、不織布等のシートを用いることができる。セルロース質の紙、織布等から得られる炭素質シートは製造が容易であり、コスト的には有利である。一方PAN系等の炭素質シートは製造過程において不融化工程等を伴うため高価となるが、電気比抵抗は優れたものとなる。

【0008】熱可塑性樹脂シートは積層もしくは巻回した炭素質シートを密着させる結合剤としての機能を発揮するものである。即ち熱可塑性樹脂シートは、加熱条件下で流動性を示し、積層もしくは巻回した炭素質シート間に容易に含浸し、かつセパレータとして使用される温度域で熱クリープしにくく、十分結合剤としての機能を発揮するものが望ましい。

【0009】例えばポリスチレン及びスチレンコポリマー、ポリエチレン及びエチレンコポリマー、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、繊維素エステル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリメチルペンテン、ポリアリレート、ポリハイドロオキシオレフィン、ポリフェニレンサルフィド、スルホンポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ふっ

素樹脂、熱可塑性エラストマー等があり、適宜セバレータ板の特性及び使用される温度等を考慮し選択される。特に熱クリープ性に優れたポリ塩化ビニル、ふっ素樹脂、スルホンポリマーのシートが好ましい。

【0010】熱可塑性樹脂シートは、フィルム、織布、不織布等種々の形状が選択されるが、フィルム形状のものが安価かつ容易に入手できるので好ましい。熱可塑性樹脂シートの厚さの適当な範囲は0.01~0.6mmで、好ましくは0.05~0.2mmである。又炭素質シートと熱可塑性樹脂シートの重量比の適当な範囲は、60~90重量%の炭素質シートに対して40~10重量%の熱可塑性樹脂シートであり、さらに好ましい範囲は75~85重量%の炭素質シートに対して25~15重量%の熱可塑性樹脂シートである。

【0011】即ち、熱可塑性樹脂シートの重量%が炭素質シートに対して多すぎると、成形時に過剰となり、熔融した熱可塑性樹脂が炭素質シートからはみ出し、バリを発生させ導電性を低下させ又コスト的に無駄である。又逆に熱可塑性樹脂シートの重量%が少なすぎると、炭素質シート間に十分浸透せず結合剤としての作用が低下し、炭素質成形体の不浸透性、強度を劣化させる。

【0012】熱可塑性樹脂シート介在の態様は、炭素質シート3~15枚に熱可塑性樹脂シート1枚を介在させる。好ましくは熱可塑性樹脂シート1枚当り、炭素質シートは10枚以下であり、更に好ましくは熱可塑性樹脂シート1枚当り、炭素質シート3~7枚である。熱可塑性樹脂シート1枚当りの炭素質シートが15枚を超えると、積層方向における流体抵抗が増大し、加熱、加圧成形時、炭素質シート間に熔融液状化した熱可塑性樹脂が十分に浸透しない。

【0013】加熱温度は熱可塑性樹脂シートが十分な流動性を示す温度で行う。加熱温度の設定は熱可塑性樹脂シートの種類で異なるが、熱可塑性樹脂シートの融点等の物性、及びセバレータの物性を考慮する。通常、加熱温度は選択した熱可塑性樹脂の融点上10~100℃の温度範囲で、好ましくは20~60℃の範囲である。

【0014】成形は、熱可塑性樹脂シートを介在させた積層もしくは巻回した所定形状の炭素質シートを加圧で行う。加圧成形方法は特に限定されず、一般的にはプレス、ロール等で行う。又複雑な形状を製造する場合は予め所定形状の金型を作成し、金型内に熱可塑性樹脂シートを介在させた所定形状の炭素質シートを設置し、プレス等で加熱した金型を加圧成形し、最終製品形状を機械加工等の後加工なしで作成することも可能である。

【0015】成形圧力は1kg/cm²以上の加圧力で行う。好ましくは5kg/cm²であり、更に好ましくは10kg/cm²以上である。特に成形圧力を10kg/cm²以上にすることにより、積層もしくは巻回した炭素質シート間に熔融した熱可塑性樹脂が十分に浸透し、各炭素質シート間の密着性が高まり、良好な導電

性、不浸透性、強度が得られる。

【0016】

【作用】本発明によれば、炭素質シート間に介在された熱可塑性樹脂シートが加熱により熔融し、フィラメント間に容易に浸透する。その結果、焼成により炭化していないので、空隙が発生せず、不浸透性が大となる。そして熔融し各フィラメント間に浸透した熱可塑性樹脂がアンカーとなり各炭素質シート間を強固に密着させるため、熱硬化性樹脂を結合剤として使用した場合と比較して導電性が大となる。又炭素質シート間に熱可塑性樹脂シートを介在させ加圧、成形するだけで炭素質成形体が製造可能となるため工程が簡単となり低コスト化が図れる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例とともに説明する。

実施例1~3

セルロース質の紙としてレーヨン繊維紙（リンテック（株）製、商品名：抵抗紙A、110g/m²）を200mm角に裁断し、この裁断した各紙を100枚積層し、黒鉛板で挟持し、常法により800℃、1000℃、1300℃のN₂雰囲気下で焼成し、炭素質シートを得た。この炭素質シートを15枚積層し、5~6枚目間、及び10~11枚目間に計2枚、厚さ0.1mmのテフロンフィルム（ダイキン工業（株）製、商品名：PFA）を挿入し、平板形状の金型にセットした。この金型を360℃に加熱し10kg/cm²、20kg/cm²の加圧力で成形し炭素質成形体を作製した。

【0018】実施例4

セルロース質の紙として、レーヨン繊維紙（リンテック（株）製、商品名：抵抗紙A、110g/m²）を200mm角に裁断し、この裁断した各紙を100枚積層し、黒鉛板で挟持し、常法により1000℃のN₂雰囲気下で焼成し、炭素質シートを得た。この炭素質シートを15枚積層し、5~6枚目間、10~11枚目間に計2枚、厚さ0.1mmの塩化ビニル製フィルム（筒中プラスチック工業（株）製、商品名：サロイドビップ）を挿入し、平板形状の金型にセットした。この金型を210℃に加熱し20kg/cm²の加圧力で成形し、炭素質成形体を作製した。

【0019】実施例5~7

セルロース質の紙として、市販のリンター紙にし、熱可塑性樹脂シートとして、0.1mmの塩化ビニル製フィルム（筒中プラスチック工業（株）製、商品名：サロイドビップ）にし、金型の加熱温度を210℃にし加圧力を15kg/cm²、20kg/cm²とした以外は実施例1~3と同様にして炭素質成形体を作製した。

【0020】実施例8

セルロース質の紙として、市販のリンター紙にし、熱可塑性樹脂シートとして、0.1mmのテフロンフィルム（ダイキン工業（株）製、商品名：PFA）にし、金型

の加熱温度を360℃にした以外は実施例4と同様にし、炭素質成形体を作製した。

【0021】実施例9～12

セルロースの織布として、市販の木綿布を使用し、実施例1～4と同様にして炭素質成形体を作製した。

【0022】実施例13～16

- ①曲げ強さ : 3点曲げ法 (JIS K6911)
 ②電気比抵抗 : 面内4端子法 (JIS R7202)
 ③通気率 : N₂ ガス、室温下、差圧1気圧
 ④耐熱性、電気比抵抗 : 90℃の空气中に1ヶ月放置後電気比抵抗 (②と同法、JIS R7202) を測定

【0024】本発明においてセルロース質の紙もしくは織布を800℃で焼成して得られた炭素質シートを使用して作成した炭素質成形体以外は、すべて電気比抵抗の値は0.06Ω・cm以下であり、かつ90℃の空气中に1ヶ月放置後の電気比抵抗の劣化もない。通気率、曲げ強さはすべての実施例において良好であった。このよ

セルロースの織布として、市販のレーヨン繊維織布を使用した以外、実施例5～8と同様にして炭素質成形体を作製した。

【0023】各実施例の作成条件、各特性値は表1に括して示した。各特性は以下の測定を行い評価した。

うに炭素質シートの電気比抵抗の良否がそのまま炭素質成形体の電気比抵抗の良否として顕現し、良好な導電性を有する不透炭素質成形体を得られた。

【0025】

【表1】

| 実施例 No. | 炭素質シート 内容 | 熱処理温度 (℃) | 樹脂シート 銘柄 | 成形圧力 (kg/cm ²) | 成形板 厚さ (mm) | 曲げ強さ (kg/cm ²) | 電気比抵抗 (Ω・cm) | 通気率 (cm ³ /秒) | 耐熱性、 電気比抵抗 (Ω・cm) |
|------------|--------------|--------------|-------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | レーヨン繊維紙 | 800 | テフロン | 20 | 0.8 | 400 | 0.118 | 9.1×10 ⁻⁵ | 0.113 |
| 2 | " | 1000 | " | 10 | 0.7 | 430 | 0.043 | 8.0×10 ⁻⁶ | 0.041 |
| 3 | " | 1300 | " | 10 | 0.7 | 420 | 0.039 | 7.2×10 ⁻⁶ | 0.040 |
| 4 | " | 1000 | 塩化ビニル | 20 | 0.7 | 380 | 0.054 | 7.7×10 ⁻⁶ | 0.051 |
| 5 | リントー紙 | 800 | " | 20 | 0.8 | 430 | 0.135 | 7.5×10 ⁻⁵ | 0.122 |
| 6 | " | 1000 | " | 15 | 0.7 | 470 | 0.044 | 7.7×10 ⁻⁶ | 0.042 |
| 7 | " | 1300 | " | 15 | 0.7 | 440 | 0.040 | 3.8×10 ⁻⁶ | 0.038 |
| 8 | " | 1000 | テフロン | 20 | 0.7 | 460 | 0.041 | 8.3×10 ⁻⁶ | 0.040 |

【0026】

【表1】

| 実施例 No. | 炭素質シート 内容 | 熱処理温度 (℃) | 樹脂シート 銘柄 | 成形圧力 (kg/cm ²) | 成形板 厚さ (mm) | 曲げ強さ (kg/cm ²) | 電気比抵抗 (Ω・cm) | 通気率 (cm ³ /秒) | 耐熱性、 電気比抵抗 (Ω・cm) |
|------------|--------------|--------------|-------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 9 | 木綿布 | 800 | テフロン | 20 | 1.8 | 470 | 0.105 | 8.8×10 ⁻⁵ | 0.101 |
| 10 | " | 1000 | " | 10 | 1.7 | 510 | 0.051 | 5.9×10 ⁻⁶ | 0.049 |
| 11 | " | 1300 | " | 10 | 1.7 | 510 | 0.045 | 6.7×10 ⁻⁶ | 0.045 |
| 12 | " | 1000 | 塩化ビニル | 20 | 1.7 | 450 | 0.056 | 7.1×10 ⁻⁶ | 0.053 |
| 13 | レーヨン織布 | 800 | " | 20 | 2.2 | 480 | 0.107 | 6.3×10 ⁻⁵ | 0.099 |
| 14 | " | 1000 | " | 15 | 2.1 | 500 | 0.054 | 6.8×10 ⁻⁶ | 0.053 |
| 15 | " | 1300 | " | 15 | 2.1 | 480 | 0.050 | 5.4×10 ⁻⁶ | 0.051 |
| 16 | " | 1000 | テフロン | 20 | 2.1 | 490 | 0.052 | 7.7×10 ⁻⁶ | 0.049 |

【0027】

回した炭素質シート間に熱可塑性樹脂シートを介在さ

【発明の効果】 以上のように本発明に従えば、積層、巻 50 せ、加熱、成形するだけで複雑な炭素質成形体の製造が

可能となるため、成形が容易になり、安価に製造できる。又熱可塑性樹脂シートの厚さが一定のため炭素質シート間に溶融した熱可塑性樹脂が均一に含浸することが可能となり、炭素質シート間の密着性が高まり、導電

性、強度、不浸透性の優れた炭素質成形体の製造が可能となる。特に固体高分子型燃料電池、レドックスフロー二次電池、Zn-Br 二次電池等に使用されるセパレータを安価に提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 8/02

B 9444-4K

// H 0 1 M 2/16

M

C 0 4 B 35/64

N